

BREVET D'INVENTION

CERTIFICAT D'UTILITÉ - CERTIFICAT D'ADDITION

COPIE OFFICIELLE

Le Directeur général de l'Institut national de la propriété industrielle certifie que le document ci-annexé est la copie certifiée conforme d'une demande de titre de propriété industrielle déposée à l'Institut.

Fait à Paris, le 03 MARS 2005

Pour le Directeur général de l'Institut
national de la propriété industrielle
Le Chef du Département des brevets

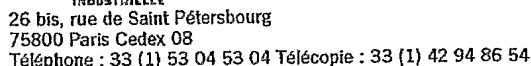
DOCUMENT DE PRIORITÉ
PRÉSENTÉ OU TRANSMIS
CONFORMÉMENT À LA
RÈGLE 17.1.a) OU b)

Martine PLANCHE

INSTITUT
NATIONAL DE
LA PROPRIÉTÉ
INDUSTRIELLE

SIEGE
26 bis, rue de Saint-Petersbourg
75800 PARIS cedex 08
Téléphone : 33 (0)1 53 04 53 04
Télécopie : 33 (0)1 53 04 45 23
www.inpi.fr





cerfa
N° 11354*03

BR

DB 540 • W / 210502

Remplir impérativement la 2^{ème} page

BREVET D'INVENTION CERTIFICAT D'UTILITÉ

REQUÊTE EN DÉLIVRANCE
page 2/2

BR2

| | |
|------------------------------|------------------|
| REMISE DES PIÈCES | Réservé à l'INPI |
| DATE | 30 JANV 2004 |
| LIEU | INPI PARIS F |
| N° D'ENREGISTREMENT | 0400922 |
| NATIONAL ATTRIBUÉ PAR L'INPI | |

DB 540 W / 210502

| | |
|---|--|
| 6 MANDATAIRE <i>(s'il y a lieu)</i> | |
| Nom | TEYSSSEDRE |
| Prénom | Laurent |
| Cabinet ou Société | SAINT-GOBAIN RECHERCHE |
| N° de pouvoir permanent et/ou de lien contractuel | 422-5/S.006 |
| Adresse | Rue |
| | Code postal et ville |
| | Pays |
| N° de téléphone <i>(facultatif)</i> | 33 1 48 39 58 28 |
| N° de télécopie <i>(facultatif)</i> | 33 1 48 34 66 96 |
| Adresse électronique <i>(facultatif)</i> | |
| 7 INVENTEUR (S) | |
| Les inventeurs sont nécessairement des personnes physiques | |
| Les demandeurs et les inventeurs sont les mêmes personnes | <input type="checkbox"/> Oui <input checked="" type="checkbox"/> Non : Dans ce cas remplir le formulaire de Désignation d'inventeur(s) |
| 8 RAPPORT DE RECHERCHE | |
| Uniquement pour une demande de brevet (y compris division et transformation) | |
| Établissement immédiat ou établissement différé | <input checked="" type="checkbox"/> Établissement immédiat <input type="checkbox"/> Établissement différé |
| Paiement échelonné de la redevance <i>(en deux versements)</i> | Uniquement pour les personnes physiques effectuant elles-mêmes leur propre dépôt <input type="checkbox"/> Oui <input type="checkbox"/> Non |
| 9 RÉDUCTION DU TAUX DES REDEVANCES | |
| Uniquement pour les personnes physiques <input type="checkbox"/> Requête pour la première fois pour cette invention <i>(joindre un avis de non-imposition)</i> <input type="checkbox"/> Obtenue antérieurement à ce dépôt pour cette invention <i>(joindre une copie de la décision d'admission à l'assistance gratuite ou indiquer sa référence)</i> : AG | |
| 10 SÉQUENCES DE NUCLEOTIDES ET/OU D'ACIDES AMINÉS | |
| <input type="checkbox"/> Cochez la case si la description contient une liste de séquences | |
| Le support électronique de données est joint | <input type="checkbox"/> |
| La déclaration de conformité de la liste de séquences sur support papier avec le support électronique de données est jointe | <input type="checkbox"/> |
| Si vous avez utilisé l'imprimé «Suite», indiquez le nombre de pages jointes | |
| SIGNATURE DU DEMANDEUR OU DU MANDATAIRE (Nom et qualité du signataire) Laurent TEYSSSEDRE Pouvoir N°422-5/S.006 | |
| VISA DE LA PRÉFECTURE OU DE L'INPI | |

COMPOSITION DE VERRE SILICO-SODO-CALCIQUE

La présente invention se rapporte à une composition de verre silico-sodo-
5 calcique destinée à la réalisation d'objets, en particulier en verre creux, ou encore
se présentant sous la forme de feuilles de verre plat, ladite composition conférant
à ces dits objets des propriétés de faible transmission du rayonnement ultraviolet,
de forte transmission du rayonnement visible, et de coloration neutre.

Bien qu'elle ne soit pas limitée à une telle application, l'invention sera plus
10 particulièrement décrite en référence à des applications dans le domaine des
objets en verre creux tels que des bouteilles, des flacons ou encore des pots.

Les rayonnements ultraviolets (UV), en particulier solaires, peuvent interagir
avec de nombreux liquides en dégradant parfois leur qualité. C'est par exemple le
cas de certains liquides alimentaires, parmi lesquels certains vins, les spiritueux,
15 la bière, ou l'huile d'olive, dont la couleur et le goût peuvent être altérés, ou encore
de certains parfums, dont l'odeur peut être modifiée. Il y a donc un réel besoin,
aussi bien dans l'industrie agro-alimentaire que cosmétique, de contenants en
verre capables d'absorber la plus grande partie des rayonnements ultraviolets.

Des récipients en verre répondant à cette contrainte sont extrêmement
20 courants, mais ils présentent en général de fortes colorations. Le vin ou la bière
sont par exemple souvent conditionnés dans des bouteilles de teinte ambre ou
verte, ces colorations étant obtenues par l'ajout de colorants tels que l'oxyde de
chrome ou les sulfures d'éléments de transition, tels que les sulfures de fer. Ces
récipients teintés présentent toutefois l'inconvénient de masquer la coloration du
25 liquide qu'ils contiennent.

Dans certains cas, il peut être souhaitable, principalement pour des raisons
esthétiques, de pouvoir pleinement apprécier la coloration du contenu, et donc de
disposer de contenants présentant tout à la fois une transmission lumineuse
élevée et une teinte neutre.

30 Des solutions destinées à résoudre ce problème technique sont décrites,
qui consistent en général à ajouter à une composition de verre des oxydes
absorbant préférentiellement les radiations ultraviolettes, tels que l'oxyde de
cérium, ou encore l'oxyde de vanadium.

La publication US 6 407 021 décrit ainsi des récipients en verre dont la composition comprend de 0,2 à 1% en masse d'oxyde de cérium exprimé sous forme CeO_2 , et de 0,01 à 0,08% d'oxyde de manganèse, exprimé sous forme MnO_2 . Ce dernier oxyde est ajouté afin de compenser la teinte jaune-verte due à l'oxyde de fer contenu dans la composition à hauteur d'au moins 0,01%.

La demande JP 11-278863 décrit également l'utilisation de l'oxyde de cérium, dans des teneurs massiques comprises entre 0,1 et 1%, ainsi que de l'oxyde de cobalt, et optionnellement du sélénium, l'ajout de ces deux derniers éléments ayant encore pour but de « décolorer » le verre, c'est-à-dire de compenser la teinte jaune apportée par le cérium.

Le principal inconvénient de l'oxyde de cérium est sa relativement faible efficacité à absorber les rayonnements ultraviolets, ce qui contraint à utiliser des teneurs souvent supérieures à 0,5% en masse. En outre, il est connu de l'homme du métier que le cérium, seul ou en association avec certains éléments comme l'oxyde de vanadium, confère des propriétés de « solarisation » au verre, ce terme désignant des modifications de teinte subies par le verre lorsqu'il est soumis à des rayonnements énergétiques tels que les rayonnements ultraviolets.

L'oxyde de vanadium est un substitut intéressant à l'oxyde de cérium, car son pouvoir d'absorption des rayonnements UV est beaucoup plus intense que celui présenté par l'oxyde de cérium. Il peut toutefois présenter une coloration verte indésirable, ce qui impose l'ajout d'oxydes « décolorants ».

La demande WO 00/35819 décrit l'usage d'oxyde de vanadium et d'oxyde de phosphore, la teneur en oxyde de vanadium étant inférieure à 0,3% exprimée en pourcentage pondéral.

Dans la demande WO 02/066388 sont présentées des compositions contenant de faibles quantités d'oxydes de vanadium et de manganèse, respectivement comprises entre 0,04 et 0,10% et entre 0,04 et 0,13%, le rapport $\text{V}_2\text{O}_5/\text{MnO}$ étant compris entre 0,6 et 1,7. Toutefois, et même si l'oxyde de manganèse est décrit comme jouant un rôle décolorant, notamment par le biais de l'ion Mn^{3+} , les verres exemplifiés dans ce document présentent des longueurs d'ondes dominantes élevées, généralement de l'ordre de 560 à 570nm, témoignant d'une teinte légèrement jaune ou ambre. L'absorption des ultraviolets par les verres décrits dans les exemples est caractérisée par une transmission à la longueur d'ondes 330nm comprise entre 1 et 7%.

La présente invention a pour but de proposer une composition de verre silico-sodo-calciqque pouvant être utilisée pour former des objets en verre creux possédant une faible transmission ultraviolette, une forte transmission dans les longueurs d'onde visibles, et une teinte neutre, afin de visualiser parfaitement l'aspect de leur contenu tout en protégeant les caractéristiques organoleptiques de ce dernier.

Ces buts sont atteints selon la présente invention par la composition de verre qui comprend les agents absorbants optiques suivants dans une teneur variant dans les limites pondérales suivantes :

| | | |
|----|-------------------------------------|---------------|
| 10 | Fe_2O_3 (fer total) | 0,01 à 0,15%, |
| | V_2O_5 | 0,11 à 0,40%, |
| | MnO | 0,05 à 0,40%, |

les verres présentant ladite composition étant en outre caractérisés, pour une épaisseur de 3mm, par une transmission ultraviolette (TUV) inférieure à 40% et une couleur neutre définie par les coordonnées colorimétrique a^* et b^* comprises chacune entre -3 et +3.

V_2O_5 et MnO représentent respectivement les teneurs totales en oxyde de vanadium et de manganèse.

La transmission ultraviolette (TUV) des verres selon l'invention est calculée pour une épaisseur de 3mm, à partir d'un spectre expérimental mesuré, en utilisant la distribution spectrale solaire définie par Parry Moon (J. Franklin Institute, volume 230, pp 583-617, 1940) pour une masse d'air 2 et dans la plage de longueurs d'ondes allant de 295 à 380nm.

La TUV des verres selon l'invention est de préférence inférieure ou égale à 30% notamment inférieure ou égale à 25%, voire à 20%.

Les verres entrant dans le cadre de la présente invention sont des verres de teinte neutre c'est-à-dire qui présentent une courbe de transmission qui ne varie pratiquement pas en fonction de la longueur d'onde visible.

Dans le système C.I.E. (Commission Internationale de l'Eclairage), les corps idéalement neutres (ou gris) ne possèdent pas de longueur d'onde dominante et leur pureté d'excitation est nulle. Par extension, il est généralement admis comme gris tout corps dont la courbe est relativement plate dans le

domaine visible mais qui présente néanmoins des bandes d'absorption faibles permettant de définir une longueur d'onde dominante et une pureté faible mais non nulle.

5 Les verres conformes à l'invention sont définis par la suite par leurs coordonnées chromatiques L^* , a^* et b^* calculées à partir d'un spectre expérimental pour des échantillons de verre de 3mm d'épaisseur, en prenant en référence l'illuminant standard C et l'observateur de référence « CIE 1931 », tous deux définis par la C.I.E. En utilisant cette notation, un corps présentant une coloration neutre est caractérisé par un couple de paramètres (a^* , b^*) proche de
10 (0,0). Les verres selon l'invention sont définis comme suit :

a^* varie de -3 à +3

b^* varie de -3 à +3

Des verres présentant une neutralité encore plus grande sont caractérisés de manière préférée par une valeur de a^* de préférence comprise entre -2 et +2, notamment entre -1 et +1, et une valeur de b^* de préférence comprise entre 0 et +3. Des valeurs de b^* légèrement positives correspondent en effet à des verres présentant une légère coloration jaune, laquelle assure un meilleur rendu des couleurs qu'une coloration bleutée caractérisée par des valeurs de b^* négatives.

20 L'utilisation des agents absorbants optiques précités dans les limites de l'invention permet de conférer les propriétés recherchée et aussi d'ajuster au mieux les propriétés optiques et énergétiques du verre.

L'action des agents absorbants pris individuellement est en général bien décrite dans la littérature.

25 La présence de fer dans une composition de verre peut résulter des matières premières, en tant qu'impuretés, ou d'un ajout délibéré visant à colorer le verre. Il est connu que le fer existe dans la structure du verre sous la forme d'ions ferriques (Fe^{3+}) et d'ions ferreux (Fe^{2+}). La présence d'ions Fe^{3+} confère au verre une légère coloration jaune et permet d'absorber les radiations ultraviolettes. La
30 présence d'ions Fe^{2+} donne au verre une coloration bleu-vert plus prononcée et induit une absorption du rayonnement infrarouge. L'augmentation de la teneur en fer sous ses deux formes accentue l'absorption des radiations aux extrémités du spectre visible, cet effet se faisant au détriment de la transmission lumineuse.

Dans la présente invention, la teneur en fer total dans la composition est comprise entre 0,01 et 0,15%, de préférence entre 0,02 et 0,10%. Une teneur en fer inférieure à 0,01% nécessite d'avoir des matières premières ayant un degré de pureté élevé qui se traduit par un coût du verre bien trop important pour un usage en tant que bouteille ou flacon. Au-delà de 0,15% en fer, la composition de verre présente une transmission trop faible dans le domaine du visible et une teinte verte trop prononcée..

L'oxyde de vanadium existe sous trois degrés d'oxydation dans le verre. L'ion V^{5+} est responsable de l'absorption des rayonnements ultraviolets, tandis que les ions V^{4+} et V^{3+} confèrent une coloration verte indésirable. Dans le cadre de la présente invention, et afin d'obtenir les valeurs de transmission UV désirées, la teneur totale en oxyde de vanadium exprimé sous forme V_2O_5 est impérativement supérieure ou égale à 0,11%, de préférence supérieure ou égale à 0,16%, notamment supérieure ou égale à 0,20%, et de manière encore plus préférée supérieure ou égale à 0,25%. Pour des raisons essentiellement liées au coût élevé de l'oxyde de vanadium, la teneur en ce dernier est de préférence inférieure à 0,40%, notamment à 0,30%. Des teneurs en oxyde de vanadium comprises entre 0,11 et 0,17% permettent généralement d'obtenir des verres présentant une TUV de l'ordre de 20 à 40%, tandis que des quantités supérieures ou égales à 0,17%, voire à 0,19% sont souvent nécessaires pour assurer une TUV inférieure à 20%.

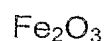
L'oxyde de manganèse existe dans le verre sous les formes oxydée (Mn^{3+}) et réduite (Mn^{2+}). Tandis que la forme réduite ne produit qu'une très faible coloration, les ions Mn^{3+} confèrent au verre qui les contient une intense coloration rose ou violette. Comme il est bien connu de l'homme du métier, cette forme est particulièrement utile pour compenser la teinte verte attribuable à l'oxyde de fer et, dans le cas de la présente invention, à l'oxyde de vanadium. Les inventeurs ont néanmoins mis en évidence un effet bénéfique supplémentaire et inattendu de l'oxyde de manganèse sur la transmission UV, lorsqu'il est utilisé en combinaison avec l'oxyde de vanadium. Il a été découvert que l'ajout d'oxyde de manganèse permet de diminuer la teneur en oxyde de vanadium nécessaire pour atteindre une TUV donnée, ou encore de diminuer la TUV d'un verre contenant une quantité d'oxyde de vanadium donnée. De ce fait, les verres selon l'invention contiennent des teneurs en MnO (représentant la teneur totale en oxyde de manganèse)

supérieures ou égales à 0,05%, de préférence supérieures ou égales à 0,10%, et de manière encore plus préférée, supérieures ou égales à 0,15%, voire à 0,18%, et même à 0,20%. Pour éviter l'apparition d'une coloration rose ou violette indésirable, la teneur en MnO est maintenue inférieure ou égale à 0,40%, de préférence inférieure ou égale à 0,25%.

Les inventeurs ont également découvert que la proportion optimisée de MnO à introduire relativement à la quantité d'oxyde de vanadium pour atteindre une coloration neutre variait selon le procédé employé pour l'ajout des absorbants optiques, et notamment selon la température de ce procédé. Lorsque l'ajout des oxydes de vanadium et de manganèse se réalise dans le four de fusion par le procédé de « coloration en bassin », habituellement dans une gamme de température allant de 1400°C à 1500°C, le rapport R1, défini par la teneur pondérale en oxyde de manganèse rapportée à la teneur pondérale en oxyde de vanadium, est choisi préférentiellement entre 1,2 et 1,8, notamment supérieur ou égal à 1,5. Lorsque l'ajout est réalisé dans un canal (ou « feeder ») assurant le transport du verre du four aux dispositifs de formage, habituellement à des températures de l'ordre de 1200°C à 1300°C, ce rapport R1 est choisi préférentiellement entre 0,8 et 1,2. D'une manière générale, et quel que soit le mode d'introduction des oxydes de manganèse et de vanadium, le rapport R1 doit être augmenté si le verre présente une valeur de a^* trop basse, et diminué si le verre présente une valeur de a^* trop élevée.

L'oxyde de cobalt produit une coloration bleue intense et entraîne aussi une diminution de la transmission lumineuse. Son rôle dans la présente invention est de compenser une éventuelle composante jaune conférée par une teneur excessive en ion Mn^{3+} . La quantité doit donc être parfaitement contrôlée pour rendre la transmission lumineuse et la coloration compatibles avec l'usage auquel on destine le verre. Conformément à l'invention, la teneur en oxyde de cobalt est de préférence inférieure ou égale à 0,0025%, de préférence inférieure ou égale à 0,0020%, voire inférieure ou égale à 0,0015%. Au-delà de 0,0025 %, la transmission lumineuse du verre devient en effet trop faible, et la teinte trop bleue.

Dans le cadre de la présente invention, une composition particulièrement préférée comprend les agents absorbants optiques suivants dans une teneur variant dans les limites pondérales suivantes :



0,02 à 0,08 %

| | |
|----------|--------------|
| | 7 |
| V_2O_5 | 0,16 à 0,25% |
| MnO | 0,20 à 0,30% |
| CoO | 0 à 0,0020% |

En règle générale, il est difficile de prévoir les propriétés optiques et énergétiques d'un verre lorsque celui-ci contient plusieurs agents absorbants optiques. Ces propriétés résultent en effet d'une interaction complexe entre les différents agents dont le comportement est en outre lié à leur état d'oxydation. Cela est particulièrement le cas pour les compositions selon l'invention, lesquelles contiennent au moins trois oxydes existant sous plusieurs valences.

Dans la présente invention, le choix des absorbants optiques, de leur teneur et de leur état d'oxydoréduction est déterminant pour l'obtention des propriétés optiques requises.

Notamment, le rédox, défini par le rapport de la teneur molaire en oxyde ferreux (exprimé en FeO) à la teneur molaire en fer total (exprimé en Fe_2O_3), est inférieur à 0,2, de préférence inférieur ou égal à 0,1.

Le rédox est généralement contrôlé à l'aide d'agents oxydants tels que le sulfate de sodium, et d'agents réducteurs tels que du coke, dont les teneurs relatives sont ajustées pour obtenir le rédox souhaité. Les formes oxydées du vanadium et du manganèse peuvent également jouer un rôle d'oxydant vis-à-vis de l'oxyde de fer, ce qui rend la prévision des propriétés optiques d'un verre résultant d'un mélange donné particulièrement complexe, voire impossible.

La composition selon l'invention permet d'obtenir un verre possédant de préférence une transmission lumineuse globale TL_C , calculée pour une épaisseur de 3 mm à partir d'un spectre expérimental, en prenant en référence l'illuminant standard C et l'observateur de référence « CIE 1931 », supérieure ou égale à 70%, notamment supérieure ou égale à 80%, ce qui permet d'obtenir l'effet de transparence souhaité.

L'expression silico-sodo-calcique est ici utilisée dans le sens large et concerne toute composition de verre constituée d'une matrice verrière qui comprend les constituants suivants (en pourcentage en poids).

| | |
|-----------|-----------|
| SiO_2 | 64 - 75 % |
| Al_2O_3 | 0 - 5 % |
| B_2O_3 | 0 - 5 % |
| CaO | 5 - 15 % |

| | |
|-------------------|-----------|
| MgO | 0 - 10 % |
| Na ₂ O | 10 - 18 % |
| K ₂ O | 0 - 5 % |
| BaO | 0 - 5 % |

5 On convient ici que la composition de verre silico-sodo-calcique peut comprendre, outre les impuretés inévitables contenues notamment dans les matières premières, une faible proportion (jusqu'à 1 %) d'autres constituants, par exemple des agents aidant à la fusion ou l'affinage du verre (SO₃, Cl, Sb₂O₃, As₂O₃) ou provenant d'un ajout éventuel de calcin recyclé dans le mélange vitrifiable.

10 Dans les verres selon l'invention, la silice est généralement maintenue dans des limites étroites pour les raisons suivantes. Au-dessus de 75 %, la viscosité du verre et son aptitude à la dévitrification augmentent fortement ce qui rend plus difficile sa fusion et sa coulée sur le bain d'étain fondu. Au-dessous de 64 %, la

15 résistance hydrolytique du verre décroît rapidement et la transmission dans le visible diminue également.

L'alumine Al₂O₃ joue un rôle particulièrement important sur la résistance hydrolytique du verre. Lorsque le verre selon l'invention est destiné à former des corps creux contenant des liquides, la teneur en alumine est de préférence

20 supérieure ou égale à 1%.

Les oxydes alcalins Na₂O et K₂O facilitent la fusion du verre et permettent d'ajuster sa viscosité aux températures élevées afin de le maintenir proche de celle d'un verre standard. K₂O peut être utilisé jusqu'à 5 % car au-delà se pose le problème du coût élevé de la composition. Par ailleurs, l'augmentation du

25 pourcentage de K₂O ne peut se faire, pour l'essentiel, qu'au détriment de Na₂O ce qui contribue à augmenter la viscosité. La somme des teneurs en Na₂O et K₂O, exprimées en pourcentages pondéraux, est de préférence égale ou supérieure à 10 % et avantageusement inférieure à 20 %. Si la somme de ces teneurs est supérieure à 20 % ou si la teneur en Na₂O est supérieure à 18 %, la résistance

30 hydrolytique est fortement réduite.

Les oxydes alcalino-terreux permettent d'adapter la viscosité du verre aux conditions d'élaboration.

MgO peut être utilisé jusqu'à 10 % environ et sa suppression peut être compensée, au moins en partie, par une augmentation de la teneur en Na₂O et/ou

SiO₂. De préférence, la teneur en MgO est inférieure à 5 % et de manière particulièrement avantageuse est inférieure à 2 % ce qui a pour effet d'augmenter la capacité d'absorption dans l'infrarouge sans nuire à la transmission dans le visible. De faibles teneurs en MgO permettent en outre de diminuer le nombre de
5 matières premières nécessaires à la fusion du verre.

BaO permet d'augmenter la transmission lumineuse et il peut être ajouté dans la composition dans une teneur inférieure à 5 %.

BaO a une influence beaucoup plus faible que CaO et MgO sur la viscosité du verre et l'augmentation de sa teneur se fait essentiellement au détriment des
10 oxydes alcalins, de MgO et surtout de CaO. Toute augmentation de BaO contribue à augmenter la viscosité du verre aux basses températures. De manière préférée, les verres selon l'invention sont exempts de BaO.

Outre le respect des limites définies précédemment pour la variation de la teneur de chaque oxyde alcalino-terreux, il est préférable pour obtenir les
15 propriétés de transmission recherchées de limiter la somme des pourcentages pondéraux de MgO, CaO et BaO à une valeur égale ou inférieure à 15 %.

La composition selon l'invention peut en outre comprendre des additifs, par exemple des agents absorbants dans certaines régions spectrales, tels que des oxydes d'éléments de transition (tels que Cr₂O₃, TiO₂, NiO, CuO...), ou des
20 oxydes de terres rares (tels que CeO₂, La₂O₃, Nd₂O₃, Er₂O₃...), ou encore des agents colorants à l'état élémentaire (Se, Ag, Cu,). La teneur en de tels additifs est inférieure à 2%, et de préférence inférieure à 1%, et même à 0,5%, voire nulle (à l'exception d'impuretés inévitables). De manière particulièrement préférée, les verres selon l'invention ne contiennent pas d'oxydes de terres rares, et notamment
25 pas d'oxyde de néodyme, lequel est extrêmement coûteux.

La composition de verre conforme à l'invention est apte à être fondue dans les conditions de production du verre destiné au formage de corps creux ou plats par les techniques de pressage, de soufflage, de moulage, ou encore d'étirage, de laminage ou de flottage. La fusion a généralement lieu dans des fours à flamme,
30 éventuellement pourvus d'électrodes assurant le chauffage du verre dans la masse par passage du courant électrique entre les deux électrodes. Pour faciliter la fusion, et notamment rendre celle-ci mécaniquement intéressante, la composition de verre présente avantageusement une température correspondant à une viscosité η telle que $\log \eta = 2$ qui est inférieure à 1500°C. De préférence

encore, la température correspondant à la viscosité η telle que $\log \eta = 3,5$ (notée $T(\log \eta = 3,5)$) et la température au liquidus (notée T_{liq}) satisfont la relation :

$$T(\log \eta = 3,5) - T_{liq} > 20^{\circ}\text{C}$$

et mieux encore :

5
$$T(\log \eta = 3,5) - T_{liq} > 50^{\circ}\text{C}$$

L'ajout des oxydes absorbants optiques peut être effectué dans le four (on parle alors de « coloration en bassin ») ou dans les canaux transportant le verre entre le four et les installations de formage (on parle alors de « coloration en feeder »). La coloration en feeder nécessite une installation particulière d'ajout et de mélange mais présente en revanche des avantages de souplesse et de réactivité particulièrement appréciés lorsque la production d'une gamme étendue de teintes et/ou de propriétés optiques particulières est requise. Dans le cas particulier de la coloration en feeder, les agents absorbants optiques sont incorporés dans des frites de verre ou des agglomérés, lesquels sont ajoutés à un verre clair pour former après homogénéisation les verres selon l'invention. On peut employer des frites différentes pour chaque oxyde ajouté, mais il peut être avantageux dans certains cas de disposer d'une fritte unique comprenant tous les agents absorbants optiques utiles. Il est souhaitable que les teneurs en oxyde de vanadium ou en oxyde de manganèse dans les frites ou les agglomérés employés soient comprises entre 15 et 25%, de manière à ne pas dépasser des taux de dilution de fritte dans le verre fondu supérieurs à 2%. Au delà, il devient en effet difficile d'homogénéiser convenablement le verre fondu tout en conservant de fortes tirées compatibles avec un faible coût économique global du procédé. Il a également été observé que le degré d'oxydation du vanadium et du manganèse au sein des frites jouait un rôle non-négligeable sur le rédox du verre final. Des frites oxydées, donc contenant une majorité d'ions vanadium ou manganèse dans leur plus haut degré d'oxydation, permettent d'obtenir plus aisément les rédox préférés après mélange, et sont par conséquent employées préférentiellement. De même, un caractère oxydant des flammes situées au-dessus du bain de verre contenu dans le canal ou le feeder, et pouvant être obtenu par un réglage de l'apport de comburant par rapport au combustible tel que le comburant est apporté de manière sur-stœchiométrique, est préféré. Lorsque le comburant est l'oxygène

(O₂) et le combustible est du méthane (CH₄), le rapport molaire O₂/CH₄ est de préférence supérieur ou égal à 2, notamment supérieur ou égal à 2,1, voire à 2,2.

La présente invention sera mieux comprise à la lecture de la description
5 détaillée ci-après d'exemples de réalisation non limitatifs et de figures ci-jointes :

- Le tableau 1 illustre différentes compositions de verres selon l'invention ;
- Le tableau 2 illustre l'effet du rapport R1 entre la teneur pondérale en oxyde de manganèse et la teneur pondérale en oxyde de vanadium.
- 10 • La figure 1 illustre l'effet supplémentaire de l'oxyde de manganèse sur la TUV lorsqu'il est employé en combinaison avec de l'oxyde de vanadium.

Les exemples de compositions de verre données ci-après (tableaux 1 et 2)
15 permettent de mieux apprécier les avantages liés à la présente invention.

Dans ces exemples, on indique les valeurs des propriétés optiques suivantes calculées sous une épaisseur de verre de 3 mm à partir de spectres expérimentaux :

- la transmission ultraviolette (TUV) calculée en utilisant la distribution
20 spectrale solaire définie par Parry Moon (J. Franklin Institute, volume 230, pp 583-617, 1940) pour une masse d'air 2 et dans la plage de longueurs d'ondes allant de 295 à 380nm.
- le facteur de transmission lumineuse globale (TL_G), calculé entre 380 et 780 mm, ainsi que les coordonnées chromatiques L*, a* et b*. Ces calculs sont
25 effectués en prenant en considération l'illuminant C tel que défini par la norme ISO/CIE 10526 et l'observateur de référence colorimétrique C.I.E. 1931 tel que défini par la norme ISO/CIE 10527.

Sont également indiqués dans les tableaux 1 et 2 :

- les teneurs pondérales en oxyde de fer, de vanadium, de manganèse et de
30 cobalt,
- lorsqu'il a été mesuré, le rédox défini comme étant le rapport molaire du FeO au fer total exprimé sous forme de Fe₂O₃. La teneur en fer total est mesurée par fluorescence X et la teneur en FeO est mesurée par chimie utilisant la voie humide.

- Le rapport R1 égal à la teneur massique en oxyde de manganèse rapporté à la teneur massique en oxyde de vanadium.

5 Chacune des compositions figurant dans les tableaux 1 et 2 est réalisée à partir de la matrice verrière suivante, dont les teneurs sont exprimées en pourcentages pondéraux, celle-ci étant corrigée au niveau de la silice pour s'adapter à la teneur totale en agents colorants ajoutés.

| | | |
|----|--------------------------------|--------|
| | SiO ₂ | 71,0 % |
| | Al ₂ O ₃ | 1,40 % |
| 10 | CaO | 12,0 % |
| | MgO | 0,1 % |
| | Na ₂ O | 13,0 % |
| | K ₂ O | 0,35 % |

15 Les compositions de verre 1 à 8 selon l'invention, décrites dans le tableau 1, ont été préparées par ajout d'oxydes absorbants optiques par un procédé de coloration en bassin. Elles illustrent l'effet important de l'oxyde de vanadium, couplé avec l'oxyde de manganèse, sur la TUV. L'exemple comparatif 1 est une composition de verre clair usuel, utilisé aussi bien en tant que verre creux ou plat. Sa TUV, qui dépasse 90% est abaissée à environ 40% pour un ajout de 0,11%
20 d'oxyde de vanadium, puis en-dessous de 20% pour des ajouts à plus fortes teneurs. Les exemples 6, 7, 8 illustrent l'effet de l'oxyde de cobalt, qui sert à régler la valeur de b* pour obtenir, si désiré, des teintes très légèrement bleutées. On peut également noter que ces compositions, qui présentent un rapport R1 proche de 1,5, sont plus neutres que les compositions 3, 4, et 5, lesquelles ont un rapport
25 R1 proche de 1. La plus forte neutralité se caractérise notamment par des valeurs de a* plus proches de la valeur 0. Ce point illustre l'importance du rapport R1 mise en évidence dans le cadre de la présente invention. L'exemple 1 montre que la teneur en V₂O₅ des verres selon l'invention doit impérativement être supérieure ou égale à 0,11% pour obtenir une transmission ultraviolette inférieure ou égale à
30 40%.

Tableau 1

| Exemple | Comparatif 1 | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 |
|------------------------------------|--------------|--------|------|------|------|--------|------|--------|--------|
| Fe ₂ O ₃ (%) | 0,02 | 0,04 | 0,09 | 0,09 | 0,06 | 0,06 | 0,02 | 0,06 | 0,06 |
| Rédox | 0,3 | <0,1 | | | | | | | |
| V ₂ O ₅ (%) | - | 0,11 | 0,21 | 0,21 | 0,25 | 0,25 | 0,20 | 0,20 | 0,20 |
| MnO (%) | - | 0,15 | 0,06 | 0,20 | 0,25 | 0,25 | 0,30 | 0,30 | 0,30 |
| CoO (%) | - | 0,0011 | - | - | - | 0,0015 | - | 0,0015 | 0,0025 |
| R1 | | 1,4 | 0,2 | 1,0 | 1,0 | 1,0 | 1,5 | 1,5 | 1,5 |
| TUV (%) | 90,1 | 39,8 | 18,7 | 17,5 | 17,9 | 17,7 | 19,8 | 19,1 | 19,2 |
| TL _c (%) | 92,1 | 85,9 | 86,7 | 85,3 | 85,9 | 82,4 | 83,7 | 83,3 | 79,8 |
| a* | -0,2 | -1,1 | -2,3 | -2,1 | -1,0 | -1,1 | 0,1 | -0,2 | -0,2 |
| b* | 0,1 | 0,5 | 2,3 | 2,6 | 2,9 | 0,8 | 2,7 | 1,2 | -0,5 |

Les exemples présentés dans le tableau 2 illustrent également l'importance que peut prendre le rapport R1 sur les propriétés optiques en fonction du procédé d'ajout de matières optiquement actives.

- 5 Les deux exemples présentés (exemple comparatif 2 et exemple selon l'invention, 9) contiennent les mêmes teneurs en oxydes de vanadium, de manganèse et de cobalt, et sont caractérisées par un rapport R1 proche de 1,5, mais l'ajout de ces oxydes a été réalisé dans des conditions différentes. Tandis que ce rapport R1 est particulièrement bien adapté aux conditions d'ajout des oxydes absorbants dans le four, et permet d'obtenir un verre particulièrement neutre (exemple 9), ce même rapport est, dans ce cas précis, mal adapté aux conditions d'ajout des oxydes absorbants dans le feeder, puisque l'exemple comparatif 2 présente une coloration pourpre très prononcée caractérisée par des valeurs de a^* et b^* très élevées et une TL_C faible.

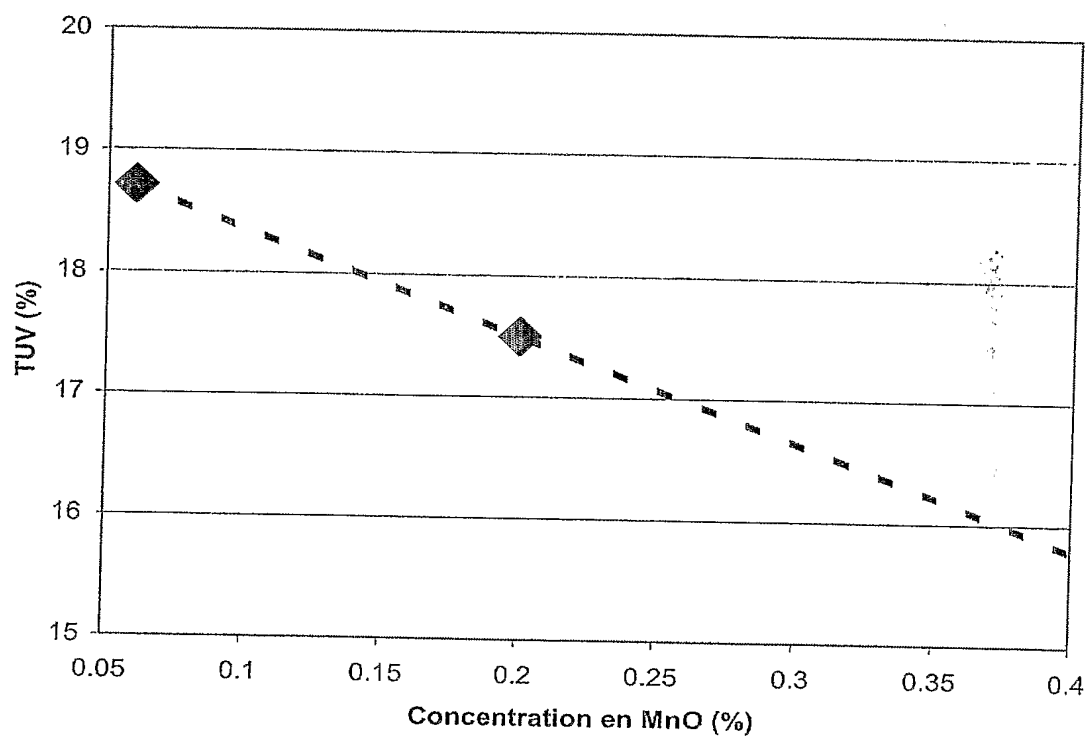
15

| Exemple | Comparatif 2 | 9 |
|------------------------------------|--------------|--------|
| Fe ₂ O ₃ (%) | 0,04 | 0,09 |
| V ₂ O ₅ (%) | 0,17 | 0,17 |
| MnO (%) | 0,25 | 0,25 |
| CoO (%) | 0,0010 | 0,0010 |
| R1 | 1,5 | 1,5 |
| Coloration | Feeder | Four |
| TUV (%) | 19,8 | 20,0 |
| TL _C (%) | 58,2 | 78,0 |
| a^* | 7,8 | 0,3 |
| b^* | 3,1 | 1,0 |

Tableau 2

La Figure 1 présente l'effet de l'oxyde de manganèse sur la TUV de verres comprenant 0,09% de Fe_2O_3 et 0,21% de V_2O_5 (exemples 2 et 3 selon l'invention). On peut constater l'effet intéressant de l'oxyde de manganèse en combinaison avec l'oxyde de vanadium. Cet effet bénéfique est surprenant car seul l'effet décolorant de l'oxyde de manganèse, qui repose sur une absorption dans le domaine du visible et non de l'ultraviolet, était connu de l'homme du métier.

10

Figure 1

15

REVENDICATIONS

1. Composition de verre silico-sodo-calcique, **caractérisée en ce qu'elle** comprend les agents absorbants optiques ci-après dans une teneur variant
5 dans les limites pondérales suivantes :
- | | |
|---|---------------|
| Fe_2O_3 (fer total) | 0,01 à 0,15 % |
| V_2O_5 (vanadium total) | 0,11 à 0,40% |
| MnO (manganèse total) | 0,05 à 0,40% |
- 10 et en ce que le verre présente pour une épaisseur de 3 mm une transmission ultraviolette TUV, mesurée entre 295 et 380nm, inférieure ou égale à 40%, et des coordonnées chromatiques (a^* , b^*) sous illuminant C comprises entre -3 et +3.
2. Composition selon la revendication 1, **caractérisée en ce que** la teneur en MnO est supérieure ou égale à 0,15%.
- 15 3. Composition selon la revendication 1 ou 2, **caractérisée en ce qu'elle** contient de l'oxyde de cobalt CoO à une teneur inférieure ou égale à 0,0025%.
4. Composition selon l'une des revendications précédentes, **caractérisée en ce que** le verre présente pour une épaisseur de 3mm une transmission ultraviolette inférieure ou égale à 20%.
- 20 5. Composition selon l'une des revendications précédentes, **caractérisée en ce que** le verre présente pour une épaisseur de 3mm une coordonnée chromatique a^* mesurée sous illuminant C comprise entre - 2 et 2, de préférence entre -1 et 1
6. Composition selon l'une des revendications précédentes, **caractérisée en ce que** le verre présente pour une épaisseur de 3mm une coordonnée chromatique b^* mesurée sous illuminant C comprise entre 0 et 3.
- 25 7. Composition selon l'une des revendications précédentes, **caractérisée en ce que** le verre présente pour une épaisseur de 3mm un facteur de transmission lumineuse sous illuminant C supérieur ou égal à 70%, de préférence supérieur ou égal à 80%.
- 30 8. Composition selon l'une des revendications précédentes, **caractérisée en ce qu'elle** comprend les agents colorants ci-après dans une teneur variant dans les limites pondérales suivantes :
- | | |
|-------------------------------------|---------------|
| Fe_2O_3 (fer total) | 0,02 à 0,08 % |
|-------------------------------------|---------------|

17

| | |
|---------------------------|--------------|
| V_2O_5 (vanadium total) | 0,16 à 0,25% |
| MnO (manganèse total) | 0,20 à 0,30% |
| CoO | 0 à 0,0020% |

5 9. Composition selon l'une des revendications précédentes, **caractérisée en ce que** le rédox du verre est inférieur ou égal à 0,2, de préférence inférieur ou égal à 0,1.

10. Composition selon l'une des revendications précédentes, **caractérisée en ce qu'elle** est constituée d'une matrice verrière comprenant les constituants suivants (en pourcentage en poids) :

| | | |
|----|-----------|-----------|
| 10 | SiO_2 | 64 - 75 % |
| | Al_2O_3 | 0 - 5 % |
| | B_2O_3 | 0 - 5 % |
| | CaO | 5 - 15 % |
| | MgO | 0 - 10 % |
| 15 | Na_2O | 10 - 18 % |
| | K_2O | 0 - 5 % |
| | BaO | 0 - 5 % |

20 11. Procédé de fabrication d'un verre présentant une composition selon la revendication 1 et caractérisée en outre par un rapport MnO/V_2O_5 compris entre 1,2 et 1,8, comprenant une étape de fusion du mélange vitrifiable dans un four de fusion, ledit mélange vitrifiable apportant l'intégralité des oxydes compris dans ladite composition, et une étape de formage dudit verre pour obtenir un objet creux ou plat.

25 12. Procédé de fabrication d'un verre présentant une composition selon la revendication 1 et caractérisée en outre par un rapport MnO/V_2O_5 compris entre 0,8 et 1,2, comprenant une étape de fusion d'une partie du mélange vitrifiable, une étape de transport du verre fondu jusqu'au dispositif de formage, pendant laquelle on ajoute audit verre fondu des oxydes par le biais
30 de frites de verre ou d'agglomérés, la totalité des oxydes de vanadium et de manganèse étant apportés à la composition durant cette étape, et une étape de formage dudit verre pour obtenir un objet creux ou plat.

13. Objet en verre creux formé par moulage, pressage ou soufflage, **caractérisé en ce que** sa composition chimique et ses propriétés optiques sont définies par l'une quelconque des revendications 1 à 10.
14. Feuille de verre formée par flottage sur un bain de métal fondu ou par laminage, **caractérisée en ce que** sa composition chimique et ses propriétés optiques sont définies par l'une quelconque des revendications 1 à 10.
15. Utilisation de l'oxyde de manganèse dans un verre contenant de l'oxyde de vanadium afin d'augmenter le pouvoir d'absorption du rayonnement ultraviolet dudit verre.



DÉPARTEMENT DES BREVETS

26 bis, rue de Saint Pétersbourg

75800 Paris Cedex 08

Téléphone : 01 53 04 53 04 Télécopie : 01 42 93 59 30

BREVET D'INVENTION

CERTIFICAT D'UTILITÉ



N° 11235*02

Code de la propriété intellectuelle - Livre VI

DÉSIGNATION D'INVENTEUR(S) Page N° .1.. / 1..

(Si le demandeur n'est pas l'inventeur ou l'unique inventeur)

Cet imprimé est à remplir lisiblement à l'encre noire

DB 113.W /260899

| | | |
|--|----------------------|------------------------|
| Vos références pour ce dossier <i>(facultatif)</i> | | LT5 2004012 FR |
| N° D'ENREGISTREMENT NATIONAL | | 0400922 |
| TITRE DE L'INVENTION (200 caractères ou espaces maximum) COMPOSITION DE VERRE SILICO-SODO-CALCIQUE | | |
| LE(S) DEMANDEUR(S) : SAINT-GOBAIN EMBALLAGE 18 Avenue d'Alsace F-92400 COURBEVOIE FRANCE | | |
| DESIGNE(NT) EN TANT QU'INVENTEUR(S) : (Indiquez en haut à droite «Page N° 1/1» S'il y a plus de trois inventeurs, utilisez un formulaire identique et numérotez chaque page en indiquant le nombre total de pages). | | |
| Nom | | FOSSE |
| Prénoms | | LUCIEN |
| Adresse | Rue | 17 LE CLOS |
| | Code postal et ville | 76260 ETALONDES France |
| Société d'appartenance <i>(facultatif)</i> | | SAINT-GOBAIN EMBALLAGE |
| Nom | | MAQUIN |
| Prénoms | | BERTRAND |
| Adresse | Rue | 5, RUE DE LA SAÏDA |
| | Code postal et ville | 75015 PARIS FRANCE |
| Société d'appartenance <i>(facultatif)</i> | | SAINT-GOBAIN RECHERCHE |
| Nom | | |
| Prénoms | | |
| Adresse | Rue | |
| | Code postal et ville | |
| Société d'appartenance <i>(facultatif)</i> | | |
| DATE ET SIGNATURE(S) DU (DES) DEMANDEUR(S) OU DU MANDATAIRE (Nom et qualité du signataire) Le 14 décembre 2004 SAINT-GOBAIN RECHERCHE liste spéciale art. L422-5/S.006 code PI Laurent TEYSSEDE | | |

FR 005 50048

